

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
1 juillet 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/055079 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 290/04

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003710(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2003 (12.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02/15738	12 décembre 2002 (12.12.2002)	FR
02/15737	12 décembre 2002 (12.12.2002)	FR
02/15739	12 décembre 2002 (12.12.2002)	FR

(71) Dépôsant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Dépôsant (pour US seulement) : BLIN, Xavier [FR/FR]; 24, rue de Staël, F-75015 Paris (FR).

(74) Mandataire : L'OREAL; Boulard, Denis - D.I.P.I., 25-29, quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR).

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 2004/055079 A2

(54) Title: NON-TRANSFER COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A DISPERSION OF A GRAFTED ETHYLENE POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE NON TRANSFERT COMPRENANT UNE DISPERSION D'UN POLYMERÉ ETHYLENIQUE GREFFE

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition which is used as make-up for and/or to care for the lips. The inventive composition comprises at least one cosmetically-acceptable organic liquid medium and a dispersion of a grafted ethylene polymer. Said polymer is such that, when a sufficient quantity thereof is dispersed in the composition, the latter can form a deposit with a transfer of less than or equal to 35 %.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des lèvres comprenant au moins un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et une dispersion d'un polymère éthylénique greffé, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est dispersé en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.

Composition cosmétique non transfert comprenant une dispersion d'un polymère éthylénique greffé

La présente invention a pour objet une composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide destinée à être appliquée sur lèvres.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage ou une composition de soin, et de préférence une composition de maquillage.

Les compositions de rouge à lèvres sont couramment employées pour apporter une couleur esthétique aux lèvres. Ces produits de maquillage contiennent généralement des phases grasses telles que des cires et des huiles, des pigments et/ou charges et éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques.

Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur les lèvres, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant des traces, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact et notamment un verre, une tasse, une cigarette, un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film appliqué, nécessitant de renouveler régulièrement l'application de la composition de rouge à lèvres.

On recherche donc des compositions de maquillage pour les lèvres dites « sans transfert » qui présentent l'avantage de former un dépôt qui ne se dépose pas, au moins en partie, sur les supports avec lesquels elles sont mises en contact (verre, vêtements, cigarette, tissus).

Pour limiter le transfert des compositions cosmétiques, il est connu d'employer des huiles volatiles, notamment à des teneurs supérieures à 40 % en poids. Ces huiles volatiles présentes en grande quantité rendent le produit de maquillage, notamment le rouge à lèvres, inconfortable pour l'utilisatrice: le dépôt de maquillage confère une sensation de dessèchement et de tiraillement.

Il est également connu des produits sous forme de deux compositions distinctes à appliquer l'une sur l'autre sur les lèvres pour obtenir un maquillage sans transfert. Par exemple, le produit LIPFINITY de MAX FACTOR comme décrit dans la demande WO 97/17057 est un produit comprenant deux compositions à appliquer successivement: la composition de base contient une résine de silicium et des huiles volatiles, et la composition de surface (dite topcoat) contient un ester de saccharose. Toutefois, l'application de deux compositions pour se maquiller peut être rédhibitoire pour certaines utilisatrices.

La présente invention a pour but de fournir une nouvelle voie de formulation d'une composition cosmétique, notamment de maquillage des lèvres, permettant d'obtenir un dépôt ayant de bonnes propriétés de non transfert, notamment sans utiliser un taux important d'huiles volatiles, ledit dépôt pouvant être obtenu avec cette seule composition.

L'invention a également pour but de fournir une composition cosmétique, notamment de maquillage des lèvres, permettant d'obtenir un dépôt sur les lèvres confortable.

5 Les inventeurs ont découvert qu'il est possible d'obtenir une telle composition en utilisant une dispersion d'un polymère greffé particulier dans une phase grasse liquide. La composition permet d'obtenir un dépôt, notamment un maquillage des lèvres, présentant de bonnes propriétés de non transfert. De plus, le dépôt obtenu sur les lèvres ne provoque pas de sensation de dessèchement ou de tiraillement pour l'utilisatrice : le dépôt est donc confortable.

10

De façon plus précise, la présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant une dispersion de polymère tel que décrit ci après, la composition étant notamment telle que définie ci-après.

15 Un premier objet de l'invention est une composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des lèvres contenant une dispersion, dans une phase grasse liquide, de particules, de préférence solides, d'un polymère éthylénique greffé, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est dispersé en quantité suffisante dans la

20 composition, cette dernière est apte à former avantageusement un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.

25 Avantageusement encore, la composition selon l'invention est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 30 %, de préférence inférieur ou égal à 25 %, de préférence inférieur ou égal à 20 %, de préférence inférieur ou égal à 15 %, de préférence inférieur ou égal à 10 %, de préférence inférieur ou égal à 5 %.

30 L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des lèvres, comprenant l'application sur les lèvres d'une composition telle que définie précédemment.

35 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un dépôt non transfert, notamment un maquillage sur les lèvres non transfert.

40 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un polymère éthylénique greffé, dispersé dans une phase grasse liquide, dans une composition cosmétique pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage sur lèvres, non transfert.

45 L'invention a encore pour objet l'utilisation, dans une composition cosmétique, d'une quantité suffisante d'une dispersion, dans une phase grasse liquide, d'un polymère éthylénique greffé, pour obtenir un dépôt sur les lèvres ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.

50 Le transfert du dépôt obtenu avec la composition selon l'invention est déterminé selon le protocole décrit ci-après.

On préchauffe un support (rectangle de 40 mm X 70 mm et d'épaisseur 3 mm) de mousse de polyéthylène adhésif sur une des faces ayant une densité de 33 kg/m³ (vendue sous la dénomination RE40X70EP3 de la société JOINT TECHNIQUE

LYONNAIS IND) sur une plaque chauffante maintenue à la température de 40 °C pour que la surface du support soit maintenue à une température de 33 °C ± 1 °C.

5 Tout en laissant le support sur la plaque chauffante, on applique la composition sur toute la surface non adhésive du support en l'étalant à l'aide d'un pinceau pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes.

10 Après séchage, le support est collé par sa face adhésive sur une enclume d'un diamètre de 20 mm et munie d'un pas de vis. L'ensemble support/dépôt est ensuite découpé à l'aide d'un emporte-pièce d'un diamètre de 18 mm. L'enclume est ensuite vissée sur une presse (STATIF MANUEL IMADA SV-2 de la société SOMEKO) équipée d'un dynamomètre (IMADA DPS-20 de la société SOMEKO).

15 Un papier blanc pour photocopieuse de 80g/m² est placé sur le socle de la presse puis on presse l'ensemble support/dépôt sur le papier à une pression de 2,5 kg pendant 30 secondes. Après retrait de l'ensemble support/dépôt, une partie du dépôt a transféré sur le papier. On mesure alors la couleur du dépôt transféré sur 20 le papier à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CR300, la couleur étant caractérisée par les paramètres colorimétriques L*, a*, b*. On détermine les paramètres colorimétriques L*₀, a*₀, b*₀ de la couleur du papier nu utilisé.

25 On détermine alors la différence de couleur ΔE1 entre la couleur du dépôt transféré par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E1 = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

30 Par ailleurs, on prépare une référence de transfert total en appliquant la composition directement sur un papier identique à celui utilisé précédemment, à la température ambiante (25 °C), en étalant la composition à l'aide d'un pinceau et pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes à la température ambiante (25 °C). Après séchage, on mesure directement les paramètres colorimétriques L*, a*, b* de la couleur du 35 dépôt mis sur le papier, correspondant à la couleur de référence de transfert total. On détermine les paramètres colorimétriques L*₀, a*₀, b*₀ de la couleur du papier nu utilisé.

40 On détermine alors la différence de couleur ΔE2 entre la couleur de référence de transfert total par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E2 = \sqrt{(L^{**} - L_0^{**})^2 + (a^{**} - a_0^{**})^2 + (b^{**} - b_0^{**})^2}$$

Le transfert de la composition, exprimé en pourcentage, est égal au rapport :

La mesure est effectuée sur 4 supports à la suite et la valeur de transfert correspond à la moyenne des 4 mesures obtenues avec les 4 supports.

5 La composition selon l'invention comprend une dispersion de particules, de préférence solides, d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide.

10 Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

15 La dispersion de polymère éthylénique greffé est notamment exempte de polymère stabilisant distinct dudit polymère greffé, tels que ceux décrits dans EP749747, et les particules de polymère éthylénique greffé ne sont donc pas stabilisées en surface par de tels polymères stabilisants additionnels. Le polymère greffé est donc dispersé dans la phase grasse liquide en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules.

20 Par polymère greffé, on entend un polymère ayant un squelette comprenant au moins une chaîne latérale pendante ou située en bout de chaîne, et de préférence pendante.

25 Avantageusement, le polymère éthylénique greffé comprend un squelette éthylénique insoluble dans ladite phase grasse liquide, et des chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette et solubles dans ladite phase grasse.

30 Le polymère éthylénique greffé est notamment un polymère non réticulé. En particulier, le polymère est obtenu par polymérisation de monomères comprenant un seul groupement polymérisable.

35 De préférence, le polymère éthylénique greffé est un polymère filmogène. Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu, notamment au toucher et/ou à l'œil nu, et adhèrent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère éthylénique greffé est un polymère acrylique greffé.

40 Le polymère éthylénique greffé est notamment susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :

- d'au moins un monomère éthylénique, en particulier d'au moins un monomère acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et

45 - d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la proportion du macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

50 Le milieu dans lequel est fourni le polymère greffé en vue de sa formulation,

appelé milieu organique liquide de dispersion, peut être identique au milieu de polymérisation.

Toutefois, le milieu de polymérisation peut être substitué en tout ou partie par un autre milieu organique liquide. Cet autre milieu organique liquide peut être ajouté, 5 après polymérisation, au milieu de polymérisation. Ce dernier est ensuite évaporé en tout ou partie.

La phase grasse liquide de la composition cosmétique peut contenir le milieu organique de polymérisation.

10 La phase grasse liquide peut contenir des composés liquides organiques autres que ceux présents dans le milieu de dispersion. Ces autres composés sont choisis de manière à ce que le polymère greffé reste à l'état de dispersion dans la phase grasse liquide.

15 Le milieu liquide organique de dispersion est présent dans la phase grasse liquide de la composition selon l'invention du fait de l'introduction dans la composition de la dispersion de polymère greffé obtenue.

20 **La phase grasse liquide :**

La phase grasse liquide comprend, de préférence majoritairement un ou plusieurs composés organiques liquides (ou huiles) tels que définis ci-après.

25 En particulier, la phase grasse liquide est une phase organique liquide non aqueuse et non miscible à l'eau à la température ambiante (25 °C).

On entend par "composé organique liquide" un composé non aqueux qui est à l'état liquide à la température ambiante (25 °C) et qui s'écoule donc de son propre poids.

30 On entend par "composé siliconé" un composé contenant au moins un atome de silicium.

35 La composition selon l'invention contient avantageusement une huile volatile telle que décrite ci-après.

Par huile volatile, on entend une huile susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres en moins d'une heure, ayant notamment une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10⁻³ à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

40 L'huile volatile peut être siliconée ou non siliconée. Elle peut être notamment choisie parmi l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthyl-hexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et leurs mélanges.

45 L'huile volatile est avantageusement présente en une teneur allant de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 35 % en poids.

50 La phase grasse liquide peut contenir une huile non volatile telle que décrite ci-après. L'huile non volatile est avantageusement présente en une teneur allant de

1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 60 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 50 % en poids.

5 Parmi les composés organiques liquides ou huiles pouvant être présents dans la phase grasse liquide, on peut citer les composés organiques liquides, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence 17 (MPa)^{1/2}. Lorsque les composés organiques liquides sont choisis parmi les monoalcools
10 leur paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen peut être supérieur à 17 (MPa)^{1/2} tout en restant inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}.

15 Le paramètre de solubilité global δ selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans l'article « Solubility parameter values » de Eric A.Grulke de l'ouvrage « Polymer Handbook », 3^{ème} édition, Chapitre VII, p.519-559 par la relation :

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

- δ_D caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,
- 20 - δ_P caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents, et
- δ_H caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.).

25 La définition des solvants dans l'espace de solubilité selon Hansen est décrite dans l'article de C.M.Hansen « The three dimensional solubility parameters » J.Paint Technol. 39, 105 (1967).

30 Parmi les composés liquides organiques, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2} on peut citer des corps gras liquides, notamment des huiles, qui peuvent être choisis parmi les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées, siliconées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange.

35 Parmi ces huiles, on peut citer les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est-à-dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les esters de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, 40 les adipates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle.

45 On peut également citer les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques éventuellement volatils et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', les isoparaffines volatiles. On peut citer également les esters, les éthers, les cétones.

On peut encore citer les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques.

En particulier, on peut citer les huiles de silicone, éventuellement ramifiées, volatiles et/ou non volatiles.

Comme huile siliconée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

5 En particulier, on peut citer l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltérasiloxane et leurs mélanges.

10 Comme huile siliconée non volatile, on peut citer les polydialkylsiloxanes non volatils, tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alkoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl 15 diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthylidiphényl trisiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les 20 polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogènes sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.

25 On peut citer, en particulier, comme composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (Mpa)^{1/2} :

- les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone;
- 30 - les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone ; et
- les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone.

35 Parmi les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, on peut citer les monoalcools liquides gras aliphatiques ayant de 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, l'octyldodécanol, le 40 décanol et l'alcool linoléique.

Milieu non siliconé

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide peut être une phase grasse liquide non siliconée.

45 On entend par "phase grasse liquide non siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que ceux cités précédemment, lesdits composés non siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 % à 100 % en

poids (par exemple de 60 à 99 % en poids), ou encore de 65 % à 100 % en poids (par exemple de 65 à 95 % en poids), par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

5 Les composés organiques liquides non siliconés peuvent être notamment choisis parmi: les composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2}. Lorsque les composés organiques liquides sont choisis parmi les monoalcools leur paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen peut être supérieur à 17 (MPa)^{1/2} tout en restant inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}.

10 15 Ladite phase grasse liquide non siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquide ou huiles siliconé(e)s, tels que ceux cités précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

20 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s.

25 Lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée, les macromonères présents dans le polymère greffé sont avantageusement des macromonomères carbonés tels que décrits ci-après.

30 35 En particulier, lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée, le polymère greffé présent dans la composition est avantageusement un polymère greffé non siliconé.

30 Par polymère greffé non siliconé, on entend un polymère greffé contenant majoritairement un macromonomère carboné et contenant éventuellement au plus 7 % en poids, de préférence au plus 5 % en poids, voire est exempt, de macromonomère siliconé.

35 *Milieu siliconé*
Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide peut être une phase grasse liquide siliconée.

40 45 On entend par "phase grasse liquide siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides siliconés ou huiles siliconées tels que ceux décrits précédemment, lesdits composés siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 % à 100 % en poids (par exemple de 60 à 99 % en poids), ou encore de 65 % à 100 % en poids (par exemple de 65 à 95 % en poids), par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Les composés organiques liquides siliconés peuvent être notamment choisis parmi les composés organiques liquides siliconés ayant un paramètre de solubilité

global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2}.

5 Ladite phase grasse liquide siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que décrits précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

10 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide siliconée ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

15 Lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée, les macromonères présents dans le polymère greffé sont avantageusement des macromonomères siliconés tels que décrits ci-après.

20 En particulier, lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée, le polymère greffé présent dans la composition est avantageusement un polymère greffé siliconé.

25 Par polymère greffé siliconé, on entend un polymère greffé contenant majoritairement un macromonomère siliconé et contenant éventuellement au plus 7 % en poids, de préférence au plus 5 % en poids, voire est exempt, de macromonomère carboné.

Le polymère greffé

30 Le choix des monomères constituant le squelette du polymère, des macromonomères, le poids moléculaire du polymère, la proportion des monomères et des macromonomères peut être fait en fonction du milieu organique liquide de dispersion de manière à obtenir avantageusement une dispersion de particules de polymères greffés en particulier une dispersion stable, ce choix pouvant être effectué par l'homme du métier.

35 Par "dispersion stable", on entend une dispersion qui n'est pas susceptible de former de dépôt solide ou de déphasage liquide/solide notamment après une centrifugation, par exemple, à 4000 tours/minute pendant 15 minutes.

40 Le polymère éthylénique greffé formant les particules en dispersion comprend donc un squelette insoluble dans ladite phase grasse et une partie soluble dans ladite phase grasse.

Le polymère éthylénique greffé peut être un polymère statistique.

45 Selon l'invention, on entend par "polymère éthylénique greffé" un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire :
- d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s),
- avec un ou plusieurs macromonomères(s), dans un milieu organique de polymérisation.

Selon l'invention, on entend par "polymère acrylique greffé " un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire :

- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, et
- d'au moins un macromonomères, dans un milieu organique de polymérisation.

Avantageusement, les monomères acryliques représentent de 50 à 100 % en poids, de préférence de 55 à 100 % en poids (notamment de 55 à 95 % en poids), préférentiellement de 60 à 100 % en poids (notamment de 60 à 90 % en poids) du mélange monomères acryliques + monomères vinyliques non acryliques éventuels.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans le milieu de dispersion considéré, c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ledit milieu de dispersion.

20 **Macromonomères :**

Selon l'invention, on entend par "macromonomères ayant un groupe terminal polymérisable" tout polymère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe terminal polymérisable apte à réagir lors de la réaction de polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques non acryliques additionnels constituant le squelette. Le macromonomère permet de former les chaînes latérales du polymère acrylique greffé. Le groupe polymérisable du macromonomère peut être avantageusement un groupe à insaturation éthylénique susceptible de se polymériser par voie radicalaire avec les monomères constituant le squelette.

Par "macromonomère carboné" on entend un macromonomère non siliconé, et notamment un macromonomère oligomère obtenu par polymérisation de monomère(s) non siliconé(s) à insaturation éthylénique, et principalement par polymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques non acryliques.

Par "macromonomère siliconé" on entend un macromonomère organopolysiloxane, et en particulier un macromonomère polydiméthylsiloxane.

40 De préférence, le macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont l'homopolymère est soluble dans le milieu de dispersion considéré, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5 % en poids et à température ambiante dans ledit milieu de dispersion.

45 Ainsi, le polymère acrylique greffé comprend un squelette (ou chaîne principale) constitué par un enchaînement de motifs acryliques résultant de la polymérisation notamment d'un ou plusieurs monomères acryliques et des chaînes latérales (ou greffons) issus de la réaction des macromonomères, lesdites chaînes latérales étant liées de manière covalente à ladite chaîne principale.

50 Le squelette (ou chaîne principale) est insoluble dans le milieu de

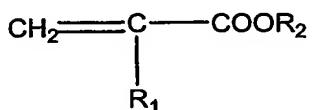
dispersion considéré alors que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ledit milieu de dispersion.

Les monomères :

5 Par "monomère acrylique", on entend dans la présente demande des monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, les esters de l'acide (méth)acrylique (appelés également les (méth)acrylates), les amides de l'acide (méthacrylique) (appelés également les (méth)acrylamides).

10 Comme monomère acrylique susceptible d'être employé pour former le squelette insoluble du polymère, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants, ainsi que leurs sels :

15 -(i) les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle :

- R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

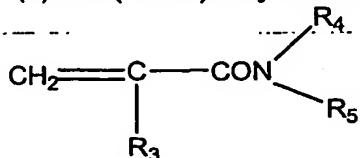
20 - R_2 représente un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier avec alkylène en C₂-C₄, notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène;

25 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I);

30 A titre d'exemples de R_2 , on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène 350 OE, trifluoroéthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

35 -(ii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle :

- R_3 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un

groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; ou

5 - R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle.

A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer R₄ et R₅, on peut citer n-butyle, t-butyle, n-propyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

10 -(iii) les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique.

15 Parmi ces monomères acryliques, on peut tout particulièrement citer les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le 20 diméthylaminopropylméthacrylamide; l'acide méthacrylique; et leurs sels ; et leurs mélanges.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 25 2-hydroxyéthyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) et d'un un ou plusieurs monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s), et dudit macromonomère.

Parmi les monomères additionnels vinyliques non acryliques, on peut citer :

- les esters vinylique de formule : R₆-COO-CH=CH₂

35 dans laquelle R₆ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphtalénique ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction 40 acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, et leurs sels ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction 45 amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;

- et leurs mélanges.

Le monomère acrylique représente de préférence de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 à 100 % en poids, préférentiellement de 70 à 100 % en poids du 50 mélange de monomère acrylique et de monomère vinylique non acrylique

éventuel.

Avantageusement, les monomères acryliques présents dans le polymère greffé comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides décrits précédemment aux points (i) et (ii). De préférence, les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃. L'acide (méth)acrylique peut être présent en une teneur d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids total du polymère (notamment allant de 5 % à 80 % en poids), de préférence d'au moins 10 % en poids (notamment allant de 10 % en poids à 70 % en poids), préférentiellement d'au moins 15 % en poids (notamment allant 15 % à 60 % en poids).

Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus par neutralisation des groupements acides à l'aide de base inorganiques telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou de bases organiques de type alkanols amines comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 2-méthyl-2-amino-1-propanol.

On peut également citer les sels formés par neutralisation des motifs amine tertiaire, par exemple à l'aide d'acide minéral ou organique. Parmi les acides minéraux, on peut citer l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. Parmi les acides organiques, on peut citer les acides comportant un ou plusieurs groupes carboxyliques, sulfoniques, ou phosphoniques. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyles. On peut notamment citer l'acide acétique ou l'acide propionique, l'acide téraphthalique, ainsi que l'acide citrique et l'acide tartrique.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomères vinyliques non acryliques additionnels tels que décrits précédemment. Dans ce mode de réalisation, le squelette insoluble du polymère éthylénique greffé est formé uniquement de monomères acryliques tels que décrits précédemment.

Il est entendu que ces monomères acryliques non polymérisés peuvent être solubles dans le milieu de dispersion considéré, mais le polymère formé avec ces monomères est insoluble dans le milieu de dispersion.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère éthylénique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :

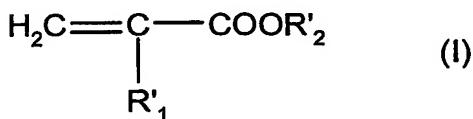
- d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃, seul ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle de formule (I) définie ci-après, et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ; et
- et d'au moins un macromonomère siliconé comportant un groupe terminal polymérisable, tel que défini précédemment.

5 Comme monomère acrylique principal, on peut utiliser l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate d'iso-propyle et le méthacrylate d'iso-propyle, et leurs mélanges.

On préfère tout particulièrement l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.

10 Les monomères acryliques additionnels peuvent être choisis parmi :

- l'acide (méth)acrylique et ses sels,
- les (méth)acrylates de formule (I) et leurs sels :



15 dans laquelle :

- R'_1 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R'_2 représente
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi
 - OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₃ ;
 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;
 - et leurs mélanges.

20 30 A titre d'exemples de R'_2 , on peut citer le groupe méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

35 Parmi ces monomères acryliques additionnels, on peut tout particulièrement citer l'acide (méth)acrylique, les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, leurs sels, et leurs mélanges.

40 On préfère tout particulièrement l'acide acrylique ou l'acide méthylacrylique.

45 Les macromonomères comportent à une des extrémités de la chaîne un groupe terminal polymérisable apte à réagir au cours de la polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques additionnels, pour former les chaînes latérales du polymère éthylénique greffé. Ledit groupe

terminal polymérisable peut être en particulier un groupe vinyle ou (méth)acrylate (ou (méth)acryloyloxy), et de préférence un groupe (méth)acrylate.

Les macromonomères sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 25°C, notamment allant de - 100°C à 25°C, de préférence allant de - 80°C à 0°C.

Les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200, de préférence supérieure ou égale à 300, préférentiellement supérieure ou égale à 500, et plus préférentiellement supérieure à 600.

De préférence, les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 300 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

Dans la présente demande, les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

Comme macromonomères carbonés, on peut en particulier citer :

-(i) les homopolymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate parmi lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate.

De tels macromonomères sont notamment décrits dans les brevets EP895467 et EP96459 et dans l'article Gillman K.F., Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967).

On peut en particulier citer les macromonomères à base de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) ou de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate.

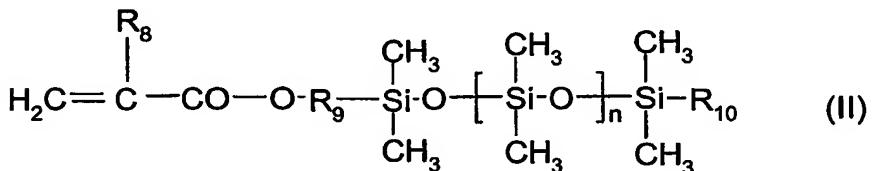
-(ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique, en particulier ayant un groupement terminal (méth)acrylate. Comme exemple de telles polyoléfines, on peut citer en particulier les macromonomères suivants, étant entendu qu'ils ont un groupe terminal (méth)acrylate : les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène ;

De tels macromonomères sont en particulier décrits dans US5625005 qui mentionne des macromonomères éthylène/butylène et éthylène/propylène à groupement terminal réactif (méth)acrylate.

On peut en particulier citer le méthacrylate de poly(éthylène/butylène), tel que celui commercialisé sous la dénomination Kraton Liquid L-1253 par Kraton Polymers.

5

Comme macromonomères siliconés, on peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment ceux de formule (II) suivante :



10

dans laquelle R8 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ; R9 désigne un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contient éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; R10 désigne un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

15

Comme macromonomères siliconés, on peut utiliser les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes tels que ceux commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par la société United Chemical Technologies Inc. (UCT) ou sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

20

De préférence, le macromonomère polymérisé (constituant les chaînes latérales du polymère greffé) représente de 0,05 à 20% en poids du poids total du polymère, de préférence 0,1 à 15 % en poids, préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids.

25

Comme polymère éthylénique greffé particulièrement préféré dispersé dans une phase grasse liquide non siliconée, on peut utiliser ceux obtenus par polymérisation :

- de l'acrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans un solvant choisi parmi l'isododécane, l'isononanoate d'isononylique, l'octyldodécanol, le malate de diisostéaryl, un benzoate d'alkyl C₁₂-C₁₅ (tel que Finsolv TN) ;

- de l'acrylate de méthoxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;

30

- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;

- des monomères acrylate de méthyle / acide acrylique et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;

35

- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de diméthylaminoéthyle et

du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;

- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane.

Comme polymère acrylique greffé particulièrement préféré dispersé dans une phase grasse liquide siliconée, on peut utiliser ceux obtenus par polymérisation :

- de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le déciaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone ;

- de l'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le déciaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone.

De préférence, le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.

Grâce aux caractéristiques susmentionnées, dans un milieu organique de dispersion donné, les polymères ont la capacité de se replier sur eux-mêmes, formant ainsi des particules de forme sensiblement sphérique, avec sur le pourtour de ces particules les chaînes latérales déployées, qui assurent la stabilité de ces particules. De telles particules résultant des caractéristiques du polymère greffé ont la particularité de ne pas s'agglomérer dans ledit milieu et donc de s'autostabiliser et de former une dispersion de particules de polymère particulièrement stable.

En particulier, les polymères éthyléniques greffés de la dispersion peuvent former des particules nanométriques, de taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm.

Du fait de cette taille très faible, les particules de polymère greffé en dispersion sont particulièrement stables et donc peu susceptibles de former des agglomérats.

La dispersion de polymère greffé peut donc être une dispersion stable et ne forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée pendant une durée prolongée (par exemple 24 heures) à température ambiante (25 °C).

De préférence, la dispersion de particules de polymère greffé présente un taux de matière sèche (ou extrait sec) en polymère pouvant aller de 40 % à 70 % en poids de matière sèche, notamment allant de 45 % à 65 % en poids.

On peut préparer la dispersion de particules de polymère greffé par un procédé comprenant une étape de copolymérisation radicalaire, dans un milieu organique de polymérisation, d'un ou plusieurs monomères acryliques tels que définis précédemment avec un ou, plusieurs macromonomères tels que définis précédemment.

Comme indiqué précédemment, le milieu organique liquide de dispersion peut

être identique ou différent du milieu de polymérisation.

D'une manière classique, la copolymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs de polymérisation peuvent être des amorceurs radicalaires. De manière générale, un tel initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate ; les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobisisdiméthylvalero-nitrile.

La réaction peut être également initiée à l'aide de photoinitateurs ou par une radiation telle que des UV, des neutrons ou par plasma.

D'une manière générale, pour mettre en œuvre ce procédé, on introduit, dans un réacteur de taille appropriée à la quantité de polymère que l'on va réaliser, au moins une partie du milieu organique de polymérisation, une partie des monomères acryliques et/ou vinyliques additionnels, qui constituera, après polymérisation, le squelette insoluble, la totalité du macromonomère (qui constituera les chaînes latérales du polymère) et une partie de l'initiateur de polymérisation. A ce stade d'introduction, le milieu réactionnel forme un milieu relativement homogène.

Le milieu réactionnel est ensuite agité et chauffé jusqu'à une température pour obtenir une polymérisation des monomères et macromonomères. Après un certain temps, le milieu initialement homogène et limpide conduit à une dispersion d'aspect laiteux. On ajoute ensuite un mélange constitué de la partie restante de monomères et de l'initiateur de polymérisation. Après un temps adéquat pendant lequel le mélange est chauffé sous agitation, le milieu se stabilise sous forme d'une dispersion laiteuse, la dispersion comprenant des particules de polymères stabilisés dans le milieu dans lequel elles ont été créées, ladite stabilisation étant due à la présence, dans le polymère, de chaînes latérales solubles dans ledit milieu de dispersion.

La dispersion de polymère peut être présente à raison de 3 à 95 % en poids dans la composition, notamment de 4 à 90 % en poids, voire de 20 à 70 % en poids.

Le polymère greffé peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matière sèche (ou matière active) allant de 1 à 66,5% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 6 à 45% et mieux allant de 8 à 40% en poids.

Les présents exemples illustrent la préparation de polymères conformes à l'invention, aptes à former une dispersion de particules dans un milieu organique considéré.

Dans ces exemples, on détermine, après préparation de ladite dispersion, les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) du polymère, la température de transition vitreuse du polymère, le taux de matière sèche (ou extrait sec) de la dispersion et la taille des particules de polymères.

Les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La mesure de la température de transition vitreuse (Tg) est effectuée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et +150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans des creusets en aluminium de 150 µl.

La préparation des creusets se fait de la manière suivante : dans un creuset en aluminium de 150 µl on introduit 100 µl de la dispersion obtenue et on laisse le solvant s'évaporer pendant 24h à température ambiante et à 50% d'humidité relative. On renouvelle l'opération puis on introduit le creuset dans le calorimètre Mettler DSC30.

Le taux de matière sèche (ou extrait sec), c'est à dire la teneur en matière non volatile, peut être mesurée de différentes manières: on peut citer par exemple les méthodes par séchage à l'étuve ou les méthodes par séchage par exposition à un rayonnement infrarouge.

De préférence, le taux de matière sèche est mesuré par échauffement de l'échantillon par des rayons infrarouges de 2 µm à 3,5 µm de longueur d'onde. Les substances contenues dans la composition qui possèdent une pression de vapeur élevée s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de déterminer l'extrait sec de la composition. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial LP16 de chez Mettler. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler.

Le protocole de mesure est le suivant : on étale environ 1g de la composition sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de température de 120°C pendant une heure. La masse humide de l'échantillon, correspondant à la masse initiale et la masse sèche de l'échantillon, correspondant à la masse après exposition au rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

Le taux de matière sèche est calculée de la manière suivante :
Extrait Sec = 100 x (masse sèche / masse humide).

Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques : on peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation (reliée à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines d'entre elles une distribution granulométrique.

De préférence, les tailles et les distributions de tailles des particules des compositions selon l'invention, sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malyem. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light Scattering by Small Particles," Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

La composition est caractérisée par son diamètre « effectif » moyen en volume D[4,3], défini de la manière suivante :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i}{\sum_i V_i}$$

où V_i représente le volume des particules de diamètre effectif d_i . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

Les mesures sont réalisées à 25 °C, sur une dispersion de particules diluée, 5 obtenue à partir de la composition de la manière suivante : 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau, 2) homogénéisation de la solution, 3) repos de la solution durant 18 heures, 4) récupération du surnageant homogène blanchâtre.

10 **Exemple 1 : polymère obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et du macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253).**

15 Dans un réacteur, on charge 2 kg d'heptane, 2 kg d'isododécane, 2,8 kg d'acrylate de méthyle et 1,2 kg de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 320 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

20 On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 16 kg d'acrylate de méthyle et 200 g de Trigonox 21S.

25 On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

30 Le polymère greffé comprend 6% en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids Mw = 119900
- Masse moléculaire nombre Mn = 16300
- Indice de polydispersité (Mw/Mn) = 7.37
- Transition vitreuse : 10°C par DSC Mettler ;
- Extrait sec : 52.4 % dans l'isododécane, réalisé par thermobalance ;
- Granulométrie : 46 nm avec polydispersité de 0,05 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C

40 La stabilité de la dispersion obtenue est mise en évidence par la mise en œuvre du protocole de stabilité suivant : dans un tube à hémolyse, on place 8 ml de la dispersion réalisée et on centrifuge à 4000 tours/min pendant 15 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C100-S5. Au bout de 15 minutes, on constate qu'il n'y a pas de déphasage ce qui démontre que la dispersion est stable.

Exemple 2: polymère obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253).

5 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 14g d'acrylate de méthyle, 10 g d'acide acrylique, 16 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 3,2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).
 On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en
 10 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 130 g d'acrylate de méthyle, 30g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S.
 15 On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère 20 sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids $M_w=175294$
- Masse moléculaire nombre $M_n=28265$
- Indice de polydispersité (M_w/M_n)= 6.2

Extrait sec théorique : 54.9% dans l'isododécane

25 - Granulométrie : 85 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

Le polymère greffé comprend 8 % en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

30 La stabilité de la dispersion obtenue est mise en évidence par la mise en œuvre du protocole de stabilité suivant : dans un tube à hémolyse, on place 8 ml de la dispersion réalisée et on centrifuge à 4000 tours/min pendant 15 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C100-S5. Au bout de 15 minutes, on constate qu'il n'y
 35 a pas de déphasage ce qui démontre que la dispersion est stable.

Exemple 3: polymère obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère mono-méthacryloyloxy-propylpolydiméthylsiloxane

40 Le macromonomère a un poids moléculaire moyen en poids de 5000; il est vendu sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

45 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g de décaméthylcyclopentasiloxane, 26 g d'acrylate de méthyle, 14 g de monométhacryloyloxypropylpolydiméthylsiloxane MCR-M17 et 3,2 g de tertiobutylperoxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).
 On agite et on chauffe le mélange réactionnel à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous
 50

agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 120 g d'acrylate de méthyle, 40g d'acide acrylique et 2 g de TrigonoX 21S. On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

5 A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans le décaméthylcyclopentasiloxane

Le polymère greffé comprend 7 % en poids de macromonomère (donc de chaîne latérale soluble dans la D5) par rapport au poids du polymère.

10 Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Extrait sec : 50 % dans le décaméthylcyclopentasiloxane réalisé par thermobalance

15 - Transition vitreuse : 12°C par DSC Mettler
 - Granulométrie : 170 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C.

Exemple 4: polymère obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, 20 d'acide acrylique et du macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253).

25 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 28 g d'acrylate de méthyle et 12 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 3.2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (TrigonoX 21S).

30 On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 150 g d'acrylate de méthyle, 10g d'acide acrylique et 2 g de TrigonoX 21S.

35 On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

Le polymère greffé comprend 6 % en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

40 Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids $M_w=143639$
- Masse moléculaire nombre $M_n=23965$
- Indice de polydispersité (M_w/M_n)= 5.99
- Extrait sec théorique : 51.3 % dans l'isododécane
- Granulométrie : 48 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

50 Après la mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on

constate que la dispersion obtenue est stable.

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins corps gras solides à température ambiante notamment choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Par corps gras pâteux, on entend un composé gras lipophile comportant à la température de 23°C une fraction liquide et une fraction solide.

10 L'édit composé pâteux a de préférence une dureté à 20°C allant de 0,001 à 0,5 MPa, de préférence de 0,002 à 0,4 MPa.

La dureté est mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans un échantillon de composé et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple le TA-XT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en inox de 2 mm de 15 diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon à une pré-vitesse de 1mm/s puis à une vitesse de mesure de 0,1 mm/s, la profondeur de pénétration étant de 0,3 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

20 La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23°C représente de préférence 9 à 97% en poids du composé. Cette fraction liquide à 23°C représente de préférence entre 15 et 85%, de préférence encore entre 40 et 85% en poids. La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.

25 L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.

30 L'enthalpie de fusion du composé pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec une montée en température de 5 ou 10°C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la 35 quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide.

40 La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C représente de préférence de 30 à 100% en poids du composé, de préférence de 80 à 100%, de préférence encore de 90 à 100% en poids du composé. Lorsque la fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale à 100%, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux est inférieure ou égale à 32°C.

45 La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 32°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux. L'enthalpie de fusion consommée à 32°C est calculée de la même façon que l'enthalpie de fusion consommée à 23°C.

50 Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide

à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30°C pouvant aller jusqu'à 120°C.

5 Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la Société METLER.

10 Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure ou égale à 30°C et mieux supérieure à 45°C.

15 Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméthicone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

20 Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

25 La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

30 La composition peut ainsi comprendre de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂—C₄ hydrophiles.

35 L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1% à 80%, et de préférence encore de 10 % à 80 % en poids.

40 La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres et leurs mélanges. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

45 Un des objets de l'invention est une composition de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide, et au moins une matière colorante pulvérulente choisie notamment parmi les pigments, les nacres, ou autres charges à effet optique et leurs mélanges. Le Demandeur a en effet découvert que les matières pulvérulentes, en particulier les pigments, se dispersent aisément dans la dispersion de particules de polymère éthylénique greffé tel que décrite

précédemment, sans avoir recours à des quantités importantes d'agent dispersant, voir sans ajouter aucun agent dispersant.

5 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

10 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre 15 d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

20 On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou 25 d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés 30 colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

35 Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

40 La composition selon l'invention peut comprendre au moins une charge, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que 45 soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), 50 de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de

tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la Société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Les pigments, les nacres ou les charges solides peuvent être dispersées dans la phase grasse liquide de la composition en présence d'un agent dispersant.

L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou flocculation. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C₈ à C₂₀ et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

Comme autre dispersant utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.

L'acide polydihydroxystéarique et les esters de l'acide hydroxy12-stéarique sont de préférence destinés à un milieu hydrocarboné ou fluoré, alors que les mélanges de diméthylsiloxane oxyéthylène/oxypropyléné sont de préférence destinés à un milieu siliconé.

Les pigments, les nacres ou les charges peuvent être introduits dans la composition sous la forme d'une pâte particulière, comprenant les particules, un milieu liquide et l'agent dispersant. Avantageusement, le milieu liquide de la pâte particulière est l'une des huiles que l'on souhaite utiliser dans la composition faisant partie de la phase grasse liquide.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les oligo-éléments, les

adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, ou leurs mélanges.

5 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

10 La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé. La 15 composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte ou d'un stick anhydre.

Par "anhydre", on entend une composition qui peut contenir moins de 5% d'eau, et encore mieux moins de 3% d'eau, et de préférence encore 1% d'eau par rapport au poids total de la composition.

20 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la 25 composition.

Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant :

30 i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
ii) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'invention.

35 Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

40 L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve ou un clapet.

45 Le récipient peut être associé à un applicateur. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple 50 dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que

décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

Le produit peut être contenu directement dans le récipient ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, le récipient peut comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/013423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont

incorporés par référence dans la présente demande.

L'invention est illustrée plus en détails par les exemples décrits ci-après.

5 **Exemple 5 : Stick de rouge à lèvres**

Ingrédients Nom INCI	% massique
Octyldodecanol	11,75
VP eicosene copolymer (ANTARON V 220, ISP)	15
Polyethylene (Polywax 500, Bareco)	13
Pigments	10,25
Polymère de l'exemple 1	50

10 Dans un poêlon, on introduit les cires, la phase huileuse et les pigments sous la forme d'un broyat dans la phase huileuse contenant la PVP eicosene. Le mélange est mis à fondre à 100°C sous agitation Rayneri. Lorsque la préparation est liquide, on laisse l'ensemble à 100°C pendant 40 minutes. On introduit alors les ingrédients volatils ou contenant des solvants volatils. Le poêlon est couvert pour limiter les évaporations et le mélange est laissé sous agitation pendant 10 minutes. La formule est alors coulée à 42°C avant d'être placée au congélateur. 15 On démoule lorsque la température du moule est d'environ 4°C.

Le transfert de cette formule a été mesuré selon le protocole décrit précédemment. Il est égal à 1,85 ± 0,1.

20

Exemple 6 : Stick de rouge à lèvres

25 Dans un poêlon, sous agitation Rayneri, on introduit les cires, les pâtes pigmentaires et l'ester de saccharose, on se place à 105°C, on laisse tourner 30 minutes, puis on ajoute les nacres, on ajoute ensuite la dispersion de polymère et le parfum, on laisse tourner 10 minutes, puis on coule dans un moule à 42°C. On place le moule au congélateur et on démoule lorsque le moule est à environ 4°C.

30

Ingrédients	% massique
Pigments	8,20
Hydrogenated polyisobutene (Parleam)	5,18
Polyhydroxystearic acid (Octacare DSPOL300, Avercia)	0,21
C30-C50 alcohols (Performacol 550 Alcohol, New Phase Technologies)	2
Polyethylene (Polywax)	10

500, Bareco)	
Sucrose acetate isobutyrate (Eastman SAIB Special, Eastman Chemical)	5
Polymère de l'exemple 1	68,82
parfum	qs

Le transfert, mesuré selon le protocole décrit précédemment, est égal à 1,2.

5 **Exemple 7 : Stick de rouge à lèvres**

Pigments	8,20
Hydrogenated polyisobutene (Parleam)	5,18
Polyhydroxystearic acid (Octacare DSPOL300, Avecia)	0,21
C30-C50 alcohols (Performacol 550 Alcohol, New Phase Technologies)	2
Polyethylene (Polywax 500, Bareco)	10
Sucrose acetate isobutyrate (Eastman SAIB Special, Eastman Chemical)	5
Polymère de l'exemple 4	68,82
parfum	qs

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des lèvres contenant une dispersion, dans une phase grasse liquide, de particules d'un polymère éthylénique greffé, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est dispersé en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.

2. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 30 %, de préférence inférieur ou égal à 25 %, de préférence inférieur ou égal à 20 %, de préférence inférieur ou égal à 15 %, de préférence inférieur ou égal à 10 %, de préférence inférieur ou égal à 5 %.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé comprend un squelette éthylénique insoluble dans ladite phase grasse liquide et des chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette et solubles dans ladite phase grasse liquide.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique est dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique est un polymère acrylique greffé.

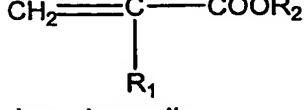
6. Composition selon les revendications 3 et 5, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé en dispersion est un polymère acrylique greffé susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :

- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
- d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales,

ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20% en poids du polymère.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le monomère acrylique est choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants, ainsi que leurs sels :

-(i) les (méth)acrylates de formule :



45

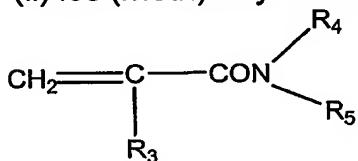
dans laquelle :

- R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R_2 représente un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène ;

5 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

10 -(ii) les (méth)acrylamides de formule :



15 dans laquelle :

- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; ou
- R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;

25 -(iii) les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique.

30 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le monomère acrylique est choisi parmi les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle ; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le diméthylaminopropylméthacrylamide; l'acide méthacrylique; et leurs sels.

35 9. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le monomère acrylique est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle; l'acide méthacrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

40 10. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le monomère acrylique est l'acide acrylique.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait que le polymère greffé comprend de l'acide (méth)acrylique.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisée par le fait que les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides décrits aux points (i) et (ii) dans la revendication 8.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisée par le fait que les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'acide (méth)acrylique est présent en une teneur d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids total du polymère, notamment allant de 5 % à 80 % en poids, de préférence d'au moins 10 % en poids, notamment allant de 10 % en poids à 70 % en poids, préférentiellement d'au moins 15 % en poids, notamment allant de 15 % à 60 % en poids.
15. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomère vinylique non acrylique additionnel.
16. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) et d'un un ou plusieurs monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s), et dudit macromonomère.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les monomères additionnels vinyliques non acryliques sont choisis parmi :
 - les esters vinylique de formule : R₆-COO-CH=CH₂ dans laquelle R₆ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;
 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci ;
 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
 - et leurs mélanges.
18. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le monomère acrylique représente de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 à 100 % en poids, préférentiellement de 70 à 100 % en poids du mélange de monomère acrylique et de monomère vinylique non acrylique éventuel.

19. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le macromonomère comporte à une des extrémités de la chaîne un groupe terminal polymérisable choisi parmi un groupe 5 vinyle ou un groupe (méth)acrylate, et de préférence un groupe (méth)acrylate.

20. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du macromonomère est supérieure ou égale à 300, préférentiellement supérieure ou 10 égale à 500, et plus préférentiellement supérieure à 600.

21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le macromonomère a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 300 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 15 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

22. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le macromonomère polymérisé représente de 20 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, de préférence de 0,2 à 10 % en poids, et préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids,

23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le 25 fait que la phase grasse liquide comprend un composé organique liquide choisi parmi les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

24. Composition selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait que 30 la phase grasse liquide comprend un composé organique liquide choisi parmi les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 35 caractérisée par le fait que qu'elle comprend une huile volatile.

26. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile volatile choisie parmi l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthyl-40 hexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et leurs mélanges.

27. Composition selon la revendication 25 ou 26, caractérisée par le fait que 45 l'huile volatile est présente en une teneur allant de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 35 % en poids.

28. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le 50 fait que la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée.

29. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée est constituée d'au moins 50% en poids d'au moins un composé liquide organique non siliconé choisi parmi :

5 - les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2} ;

- les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2} ; et

- leurs mélanges.

10 30. Composition selon l'une des revendications 28 et 29, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}.

15 31. Composition selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides siliconés.

20 32. Composition selon l'une des revendications 6 à 31, caractérisée par le fait que le macromonomère est un macromonomère carboné.

33. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

25 - (i) les homopolymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle en C₈-C₂₂ linéaire ou ramifié et ayant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate ;

- (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique 30 polymérisable.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

35 - (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ;

40 - (ii) les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de polyisoprène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène, ces macromonomères ayant un groupement terminal (méth)acrylate.

45 35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate, les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ;
- (ii) le méthacrylate de poly(éthylène/butylène).

5

36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que le polymère greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :

- de l'acrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans un solvant choisi parmi l'isododécane, l'isononanoate d'isononyl, l'octyldodécanol, le malate de diisostéaryl, un benzoate d'alkyle C₁₂-C₁₅ ;

10

- de l'acrylate de méthoxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;

15

- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;

20

- des monomères acrylate de méthyle / acide acrylique et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;

25

- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de diméthylaminoéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;

25

- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 36, caractérisée par le fait que le polymère greffé est un polymère greffé non siliconé.

38. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère greffé non siliconé contient majoritairement un macromonomère carboné et contenant éventuellement au plus 7 % en poids de macromonomère siliconé.

39. Composition selon la revendication 37 ou 38, caractérisée par le fait que le polymère greffé non siliconé est exempt de macromonomère siliconé.

40 40. Composition selon l'une des revendications 1 à 27, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée.

41. Composition selon la revendication 40, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide siliconée est constituée d'au moins 50 % en poids d'au moins un composé liquide organique siliconé choisi parmi les composés liquides organiques siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}.

42. Composition selon l'une des revendications 40 ou 41, caractérisée par le fait que le composé liquide organique siliconé comprend une huile siliconée volatile.

5 43. Composition selon la revendication 42, caractérisée par le fait que l'huile siliconée volatile est choisie parmi l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyoctyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltérasiloxane, et leurs mélanges.

10 44. Composition selon l'une des revendications 30 ou 41 à 43, caractérisée par le fait que le composé liquide organique siliconé comprend une huile siliconée non volatile.

15 45. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les polydialkylsiloxanes non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des 20 polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor; et leurs mélanges.

25 46. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides non siliconés.

30 47. Composition selon la revendication 29 ou 46, caractérisée par le fait que le composé liquide organique non siliconé ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2} est choisi parmi les huiles carbonées, hydrocarbonées, fluorées, seules ou en mélange; les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques, éventuellement volatils; les esters et 35 notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone; les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone; les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone.

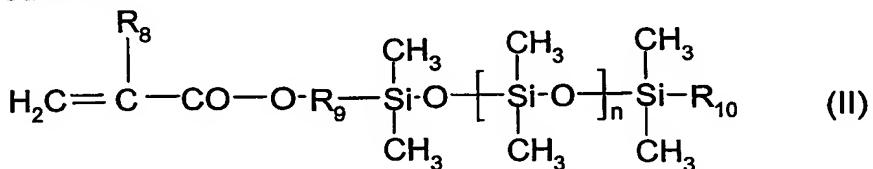
40 48. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2} sont choisis parmi les monoalcools gras aliphatiques ayant 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution, et notamment l'alcool oléique, l'octyldodécanol, le décanol, et l'alcool linoléique.

45 49. Composition selon la revendication 40 à 45, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

50. Composition selon l'une des revendications 6 et 40 à 48, caractérisée par le fait que le macromonomère est un macromonomère siliconé.

51. Composition selon la revendication 50, caractérisée par le fait que le macromonomère siliconé est un macromonomère organopolysiloxane, et de préférence un macromonomère polydiméthylsiloxane.

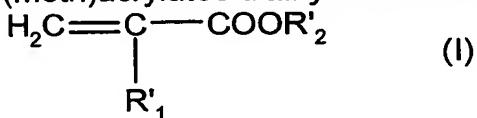
52. Composition selon la revendication 50 ou 51, caractérisée par le fait que le macromonomère siliconé est choisi parmi les macromonomères de formule (II) suivante :



dans laquelle R_8 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ; R_9 désigne un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contient éventuellement une ou deux liaisons éther $-\text{O}-$; R_{10} désigne un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

53. Composition selon la revendication 5 et l'une des revendications 50 à 51, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans le milieu de polymérisation :

- d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$, seul ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle de formule (I) :



dans laquelle :

- 30 • R'_1 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R'_2 représente

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi $-\text{OH}$, les atomes d'halogène (F , Cl , Br , I) et $-\text{NR}'\text{R}''$ avec R' et R'' , identiques ou différents, choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en $\text{C}_1\text{-C}_3$;

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F , Cl , Br , I) ; et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ; et

- et d'un macromonomère siliconé.

54. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que R'_2 désigne un groupe choisi parmi les groupes méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, 5 diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

10 55. Composition selon la revendication 50 ou 51, caractérisée par le fait que le monomère acrylique principal est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, et leurs mélanges.

15 56. Composition selon la revendication 50, caractérisée par le fait que le monomère acrylique principal est choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, et leurs mélanges.

20 57. Composition selon l'une des revendications 50 à 53, caractérisée par le fait que le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, et leurs sels.

25 58. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

30 59. Composition selon la revendication 49, caractérisée par le fait que le macromonomère est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes.

35 60. Composition selon l'une des revendications 5 et 37 à 56, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :

- de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le décaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone ;
- de l'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le décaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone.

40 61. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 60, caractérisée par le fait que le polymère greffé est un polymère greffé siliconé.

45 62. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé contient majoritairement un macromonomère siliconé et contenant éventuellement au plus 7 % en poids de macromonomère carboné.

63. Composition selon la revendication 61 ou 62, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé est exempt de macromonomère carboné.

5 64. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.

10 65. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules de polymère éthylénique greffé ont une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence allant de 20 à 200 nm.

15 66. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé est un polymère filmogène.

20 67. Composition de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide, et au moins une matière colorante pulvérulente choisie notamment parmi les pigments, les nacres ou autres charges à effet optique et leurs mélanges.

25 68. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide tel que définie selon l'une des revendications 3 à 60.

30 69. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé est présent dans la composition en une teneur en matière sèche allant de 1 à 66,5% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 6 à 45% et mieux allant de 8 à 40% en poids.

35 70. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 30 % en poids.

40 71. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi parmi les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les tensioactifs, les filtres solaires, les anti-oxydants, et leurs mélanges.

72. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de pâte ou de stick.

45 73. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme anhydre.

74. Ensemble cosmétique comprenant :

- a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.

5

75. Ensemble cosmétique selon la revendication 74, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.

10

76. Ensemble cosmétique selon la revendication 74, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.

15

77. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 74 à 76, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.

20

78. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 74 à 77, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage ou soudage.

25

79. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des lèvres, comprenant l'application sur les lèvres d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 73.

80. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 73 pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage sur les lèvres, non transfert.

30

81. Utilisation d'une quantité suffisante d'une dispersion, dans une phase grasse liquide, d'un polymère éthylénique greffé dans une composition cosmétique, pour obtenir un dépôt sur les lèvres ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 juillet 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/055079 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 8/72, C08F 290/04, 290/06, A61K 7/48

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003710

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2003 (12.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/15738 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR
02/15737 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR
02/15739 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : BLIN, Xavier
[FR/FR]; 24, rue de Staël, F-75015 Paris (FR).

(74) Mandataire : L'OREAL; Boulard, Denis - D.I.P.I., 25-29,
quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 12 août 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: NON-TRANSFER COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A DISPERSION OF A GRAFTED ETHYLENE POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE NON TRANSFERT COMPRENANT UNE DISPERSION D'UN POLYMERÉ ETHYLENIQUE GREFFE

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition which is used as make-up for and/or to care for the lips. The inventive composition comprises at least one cosmetically-acceptable organic liquid medium and a dispersion of a grafted ethylene polymer. Said polymer is such that, when a sufficient quantity thereof is dispersed in the composition, the latter can form a deposit with a transfer of less than or equal to 35 %.

WO 2004/055079 A3

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des lèvres comprenant au moins un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et une dispersion d'un polymère éthylénique greffé, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est dispersé en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP03/03710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K8/72 C08F290/04 C08F290/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 000 602 A (DAIKIN IND LTD) 17 May 2000 (2000-05-17) claims 1,21; examples 24,25 the whole document	1,67,74, 79,81
A		2-66, 68-73, 75-78,80
X	US 5 219 560 A (SHIMIZU TORU ET AL) 15 June 1993 (1993-06-15) claims; examples 4,5,9,14,16,18,24-27; tables 1,4	1,67,74, 79,81

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2004

Date of mailing of the international search report

02/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office - P.O. Box 818 Patentlaan 2
2233 RA Leiden, The Netherlands

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/JP 2003/03710

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	FR 2 827 160 A (OREAL) 17 January 2003 (2003-01-17) page 3, line 33 - line 47 page 4, line 30 - line 51 page 5, line 20 - line 29 page 2, line 23 - line 29 page 7, line 10 - line 16 page 10, line 8 - line 39; claims 1,9,13 the whole document -----	1,67,74, 79,81
X,P	US 6 506 376 B2 (SATO HIROSHI) 14 January 2003 (2003-01-14) column 2, line 30 - line 37 column 3, line 13 - line 18 column 3, line 62 - line 65; examples 1,2; table I -----	1,67,74, 79,81
A	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15 December 1999 (1999-12-15) claims; examples 5,6 -----	1-81
A	US 6 342 239 B1 (SHIMIZU TORU ET AL) 29 January 2002 (2002-01-29) claims; examples -----	1-81

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR03710

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1000602	A	17-05-2000	EP US WO	1000602 A1 6500439 B1 9855078 A1	17-05-2000 31-12-2002 10-12-1998
US 5219560	A	15-06-1993	JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP DE DE EP US JP JP	2247110 A 2741237 B2 2250812 A 2844076 B2 2132141 A 2700816 B2 2258709 A 2844077 B2 2279617 A 2835617 B2 69014358 D1 69014358 T2 0388582 A2 5061481 A 2934774 B2 3008432 A	02-10-1990 15-04-1998 08-10-1990 06-01-1999 21-05-1990 21-01-1998 19-10-1990 06-01-1999 15-11-1990 14-12-1998 12-01-1995 14-06-1995 26-09-1990 29-10-1991 16-08-1999 16-01-1991
FR 2827160	A	17-01-2003	FR WO US	2827160 A1 03007897 A1 2003039671 A1	17-01-2003 30-01-2003 27-02-2003
US 6506376	B2	28-03-2002	JP DE FR US	2002047140 A 10135520 A1 2812189 A1 2002037304 A1	12-02-2002 08-05-2002 01-02-2002 28-03-2002
EP 0963751	A	15-12-1999	CA EP JP US	2273547 A1 0963751 A2 2000063225 A 6280748 B1	12-12-1999 15-12-1999 29-02-2000 28-08-2001
US 6342239	B1	29-01-2002	CA CN EP JP JP	2259096 A1 1230398 A 0931537 A2 11263708 A 11263706 A	13-07-1999 06-10-1999 28-07-1999 28-09-1999 28-09-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°
PCT/03/03710

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K8/72 C08F290/04 C08F290/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08F A61Q

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 000 602 A (DAIKIN IND LTD) 17 mai 2000 (2000-05-17) revendications 1,21; exemples 24,25 le document en entier	1,67,74, 79,81
A	----- US 5 219 560 A (SHIMIZU TORU ET AL) 15 juin 1993 (1993-06-15) revendications; exemples 4,5,9,14,16,18,24-27; tableaux 1,4 -----	2-66, 68-73, 75-78,80
X	----- -/-	1,67,74, 79,81

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

• Catégories spéciales de documents cités:

- A• document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- E• document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- L• document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- O• document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- P• document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- T• document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- X• document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- Y• document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- &• document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/07/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé

l'Ofc Européen des Brevets - 35 route de la Héronnière
75737 Paris Cedex 16

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X, P	FR 2 827 160 A (OREAL) 17 janvier 2003 (2003-01-17) page 3, ligne 33 - ligne 47 page 4, ligne 30 - ligne 51 page 5, ligne 20 - ligne 29 page 2, ligne 23 - ligne 29 page 7, ligne 10 - ligne 16 page 10, ligne 8 - ligne 39; revendications 1,9,13 le document en entier -----	1,67,74, 79,81
X, P	US 6 506 376 B2 (SATO HIROSHI) 14 janvier 2003 (2003-01-14) colonne 2, ligne 30 - ligne 37 colonne 3, ligne 13 - ligne 18 colonne 3, ligne 62 - ligne 65; exemples 1,2; tableau I -----	1,67,74, 79,81
A	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15 décembre 1999 (1999-12-15) revendications; exemples 5,6 -----	1-81
A	US 6 342 239 B1 (SHIMIZU TORU ET AL) 29 janvier 2002 (2002-01-29) revendications; exemples -----	1-81

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Informations relatives aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03710

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 1000602	A 17-05-2000	EP 1000602 A1	US 6500439 B1	WO 9855078 A1	17-05-2000 31-12-2002 10-12-1998
US 5219560	A 15-06-1993	JP 2247110 A	JP 2741237 B2	JP 2250812 A	02-10-1990 15-04-1998 08-10-1990
		JP 2844076 B2	JP 2132141 A	JP 2700816 B2	06-01-1999 21-05-1990 21-01-1998
		JP 2258709 A	JP 2279617 A	JP 2844077 B2	19-10-1990 15-11-1990
		JP 2235617 B2	DE 69014358 D1	JP 2835617 B2	14-12-1998 12-01-1995
		DE 69014358 T2	EP 0388582 A2	US 5061481 A	14-06-1995 26-09-1990 29-10-1991
		JP 2934774 B2	JP 3008432 A	JP 2934774 B2	16-08-1999 16-01-1991
FR 2827160	A 17-01-2003	FR 2827160 A1	WO 03007897 A1	US 2003039671 A1	17-01-2003 30-01-2003 27-02-2003
US 6506376	B2 28-03-2002	JP 2002047140 A	DE 10135520 A1	FR 2812189 A1	12-02-2002 08-05-2002 01-02-2002
EP 0963751	A 15-12-1999	US 2002037304 A1	CA 2273547 A1	EP 0963751 A2	28-03-2002 12-12-1999 15-12-1999
US 6342239	B1 29-01-2002	CA 2259096 A1	CN 1230398 A	EP 0931537 A2	13-07-1999 06-10-1999 28-07-1999
		JP 11263708 A	JP 11263706 A	JP 11263708 A	28-09-1999 28-09-1999